

УДК 538.911

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ
НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Р.Р. Эльман, Н. Курдюмов

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, Иркутский тракт, 13, 634049

E-mail: rrel@tpu.ru

**CHARACTERISATION OF HYDROGEN FORMATION AND ACCUMULATION IN COMPOSITES
BASED ON MAGNESIUM AND CARBON NANOMATERIALS AND OBTAINED BY USING HIGH-
ENERGY PLANETARY BALL MILL**

R.R. Elman, N. Kurdymov

Scientific Supervisor: Ph.D. in Technical Science V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Irkutsky trakt, 13, 634049

E-mail: rre@tpu.ru

Abstract. *The aim of this work is to study the hydrogen storage properties of a composite based on magnesium and carbon nanotubes. To achieve this aim, it is necessary to study the kinetic and thermodynamic properties of the synthesized composite system using a special automated complex Gas Reaction Controller and to consider the mechanisms of hydrogen accumulation using scanning and transmission electron microscopy. In this work, we select grinding parameters in a planetary ball mill «AGO-2» as well as determine the optimal quantitative ratio of nanotubes in a composite for its synthesis and determine the main properties of the resulting composite system.*

Введение. Прогресс в области альтернативной энергетики на основе водорода связан с разработкой способов накопления и хранения водорода. Одним из наиболее эффективных и привлекательных, с точки зрения безопасности, способов хранения водорода являются гидриды. С точки зрения хранения водорода, из бинарных гидридов большой интерес представляет гидрид магния, отличающийся доступностью, высокой емкостью (7,6 масс. %) и объемной плотностью (109 г. H₂/л). Однако, гидрид магния обладает недостатками, такими как высокие температуры сорбции и десорбции, а также низкие скорости этих процессов из-за наличия оксидного слоя, ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижности водорода в гидридной фазе. Для улучшения термодинамических и кинетических свойств было предложено использовать наноструктурные материалы, смешиваемые совместно с магнием в планетарных мельницах. Так, применение углеродных нанотрубок (УНТ) позволит улучшить кинетические свойства гидрида магния, а также понизить температуру сорбции водорода. Совместное измельчение магния и углеродных нанотрубок в планетарной мельнице позволяет удалить оксидную пленку с поверхности магния, сократить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композитной системы Mg/MgH₂–УНТ [1]. Однако повышение доли нанотрубок, добавляемых к магнию, способствуют

снижению максимальной концентрации водорода в гидриде данного металла. Кроме того параметры смешивания, необходимые для образования композитной системы Mg/MgH_2 –УНТ с оптимальным содержанием нанотрубок и определяющие их степень влияния на кинетические и термодинамические свойства гидрида магния, до сих пор не определены. В связи с этим, изучение влияния методики подготовки композита, а также определение оптимального для емкости, температуры и скорости сорбции соотношения магния и углеродных нанотрубок являются актуальными вопросами.

Экспериментальная часть. Для получения композитной системы магний/гидрид магния – УНТ определенного состава выбрана планетарная шаровая мельница АГО-2, обладающая такими преимуществами, как универсальность при измельчении различных материалов, простота конструкции и большой диапазон скорости вращения барабана (как и скорости измельчения). Планетарная мельница АГО-2 предназначена для тонкого и сверхтонкого измельчения неорганических, твердых и сверхтвердых материалов, а также механохимического активирования неорганических материалов.

Смешивание УНТ с магнием в планетарной мельнице позволит улучшить некоторые свойства хранения водорода, к которым относят кинетику сорбции/десорбции, емкость и температуру десорбции. Предполагается, что основным эффектом, который может объяснить такой положительный эффект металлических легирующих примесей на водородные свойства УНТ – это механизм спилловера, представленный на рисунке 1. Суть этого эффекта в том, что если молекулы адсорбируются на поверхности с низкой вероятностью (например, из-за малой вероятности их диссоциации или большой величины потенциального барьера), то для облегчения этого процесса в качестве промежуточной среды может быть использована адсорбция на поверхности другого материала. В случае молекулярного водорода, он вначале может быть диссоциирован на атомарный водород на поверхности металлического катализатора, а затем атомы водорода уже могут переходить на другую адсорбирующую поверхность [2]. Механизм эффекта заключается в синергетическом эффекте полученной гетероструктуры УНТ–металл.

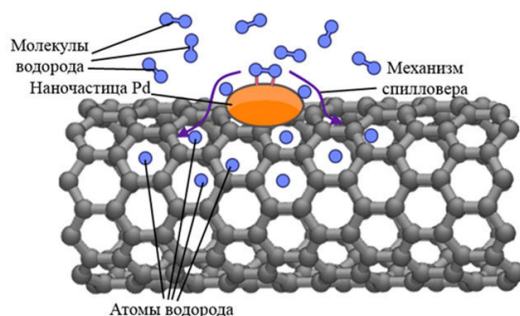


Рис. 1. Механизм спилловера

Другим эффектом, улучшающим сорбционные свойства композита Mg/MgH_2 –УНТ, является распределение нанотрубок по поверхности частиц порошка магния. Разламываясь и внедряясь внутрь частиц порошка магния, УНТ образуют каналы диффузии, по которым водород легко попадает в объем частицы или диффундирует из него (рисунок 2).

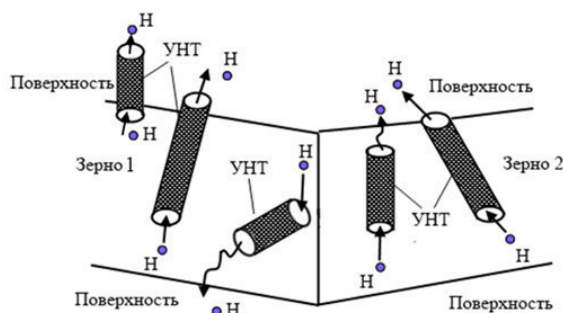


Рис. 2. Принципиальная схема прямого маршрута для десорбции водорода

Однако, изменяя частоту вращения, время измельчения, геометрию размольного стакана и содержание УНТ существует возможность оказаться в разных областях стабильности для УНТ, где они либо остаются относительно цельными, либо подвергаются разрушению в процессе измельчения. Соответственно, свойства накопления водорода в композите $\text{Mg/MgH}_2\text{--УНТ}$, как и механизмы внедрения водорода, напрямую зависят от параметров измельчения. Для определения подходящих параметров было выбрано несколько скоростей вращения: 300, 500 и 800 об/мин. Такой диапазон позволяет получать нанотрубки как с сохранением кристаллической структуры, так и деформированные/разрушенные. Массовое количество нанотрубок определялось в диапазоне от 4 масс. % до 7 масс. % с шагом в 1 масс. %. Данный диапазон был выбран согласно исследованиям, в которых 5 масс. % УНТ, добавляемых к порошку магния, является конечным и наиболее часто выбираемым соотношением. Влияние незначительно меньшего количества нанотрубок (4 масс. %), а также большего количества (6, 7 масс. %) представляет интерес для определения наиболее оптимального соотношения гидрида магния и УНТ. Предполагается, что более низкое содержание нанотрубок (менее 5 масс. %) оказывает менее выраженный эффект на кинетические и сорбционные свойства гидрида магния. Более высокое содержание, теоретически, позволит улучшить скорость и температуру сорбции/десорбции, однако не определено, при каком соотношении будут наблюдаться более выраженные негативные эффекты, такие как уменьшение емкости композита из-за уменьшения количества гидридообразующего металла и разделения частиц магния нанотрубками [3].

Заключение. Был подобран режим измельчения для синтеза композитной системы $\text{Mg/MgH}_2\text{--УНТ}$, а также определено оптимальное для хранения водорода соотношение магния и УНТ в композите. Изучены основные эффекты влияния нанотрубок на процессы сорбции/десорбции в композите, исследованы его кинетические и термодинамические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. An overview of the recent progress in modifications of carbon nanotubes for hydrogen adsorption // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, N. 2. – Article number 255. – 31 p.
2. Cai W. et al. Positive and negative effects of carbon nanotubes on the hydrogen sorption kinetics of magnesium // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, N. 45. – P. 25282–25290.
3. Karim W. et al. Catalyst support effects on hydrogen spillover // *Nature*. – 2017. – Vol. 541, N. 7635. – P. 68–71.